

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-258758

(43)Date of publication of application : 16.09.1994

(51)Int.Cl.

G03C 1/29

G03C 1/09

(21)Application number : 05-065921

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 03.03.1993

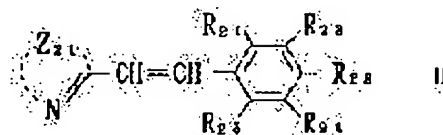
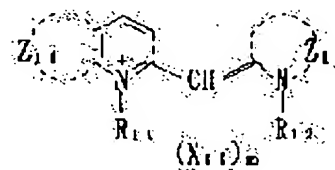
(72)Inventor : NISHIGAKI JUNJI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the silver halide photographic sensitive material enhanced in spectral sensitivity in the shorter green wavelength region.

CONSTITUTION: The silver halide photographic sensitive material is spectrally sensitized by a combination of compounds of general formulae I and II in which each of R11 and R12 is an alkyl; Z11 is an atomic group necessary to form a benzene ring; Z12 is an atomic group necessary to form a benzo- or naphtho- xazole ring; X11 is a charge-balancing counter ion; m is 0 or 1; each of R21-R25 is substituted amino, H, halogen, hydroxy, alkyl, alkoxy, aryl, or a condensed 5- or 6-membered ring; and Z21 is a 5- or 6-membered N-containing hetero ring.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 5 8 7 5 8

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 9 月 16 日

(51) Int. Cl.⁵

G 0 3 C 1/29

1/09

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2

F D

(全 2 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 5-65921

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 3 月 3 日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼 210 番地

(72) 発明者 西垣 純爾

神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

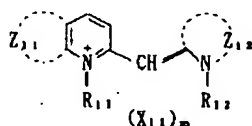
(57) 【要約】

【目的】 緑色短波長域の分光感度が高められた写真感光材料を提供する。

【構成】 下記一般式 (I) と (II) の化合物の組み合わせにより分光増感されているハロゲン化銀写真感光材料。

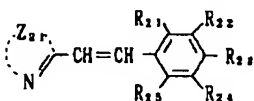
一般式 (I)

【化 1】



一般式 (II)

【化 2】



核形成原子群、X₁₁は電荷均衡対イオン、mは0又は1を表す。式 (II) 中、R₂₁~R₂₅は置換アミノ基、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又は縮合 5~6 員環を表し、Z₂₁は 5 又は 6 員の含窒素複素環を表す。

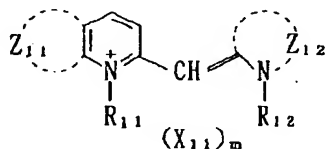
式 (I) 中、R₁₁、R₁₂はアルキル基、Z₁₁はベンゼン環形成原子群、Z₁₂はベンゾ又はナフトオキサゾール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも1種と、下記一般式(II)で表される化合物の少なくとも1種の組み合わせにより分光増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

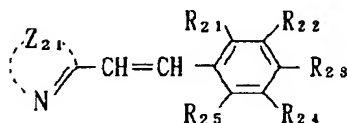
【化1】



一般式(I)においてR₁₁とR₁₂はそれぞれアルキル基を表し、Z₁₁はベンゼン環を形成するのに必要な原子群を表し、Z₁₂はベンゾオキサゾール核またはナフトオキサゾール核を形成するのに必要な原子群を表す。X₁₁は電荷均衡対イオンを表す。mは0又は1を表し、分子内塩を形成する場合にはmは0である。

一般式(II)

【化2】

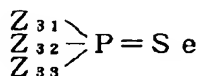


一般式(II)において、Z₂₁は5又は6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄およびR₂₅は置換アミノ基、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、又は隣接する置換基が縮合して5～6員環を形成し得る基を表す。

【請求項2】 下記一般式(III)で表されるセレン増感剤の少なくとも1種によって増感され、かつ請求項1に記載の色素の組み合わせにより分光増感されたハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(III)

【化3】



一般式(III)において、Z₃₁、Z₃₂、Z₃₃はそれぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、水素原子、-OR₃₁、-NR₃₂(R₃₃)、-SR₃₄又は-SeR₃₅を表す。R₃₁、R₃₄、R₃₅はアルキル基、アリール基、複素環基、水素原子又はカチオンを表し、R₃₂およびR₃₃はアルキル基、アリール基、複素環基又は水素原子を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり特に緑色短波域の分光感度がたか

められたハロゲン化銀写真乳剤を含む写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 写真感光材料の製造技術の一つとして、ある種のシアニン色素をハロゲン化銀写真乳剤に添加することによって、その感光波長域を長波長側に拡張させる技術、すなわち分光増感技術が適用されることはよく知られている。この場合分光増感によってえられる感度、すなわち分光感度は増感色素の化学構造、乳剤の諸性質、例えばハロゲン化銀のハロゲン組成、晶癖、結晶系、銀イオン濃度、水素イオン濃度等によって影響されることも知られている。更にこの分光感度は乳剤中に共存している安定剤、カブリ防止剤、塗布助剤、沈降剤、カラーカプラー、硬膜剤などの写真用添加剤によっても影響される。一般に感光材料において、所定の分光波長域を増感するには1つの増感色素が用いられる。一方この色素のほかに、第2のある種の特異的に選択された色素、あるいはその他の有機物質が存在すると分光増感の効率が著しく上がることが知られており、この効果は強色増感として知られている。一般には第2の色素の添加あるいは有機物質の添加は感度が上がらないかかえって感度を低下させてしまうことが多いので強色増感とは異なる現象であると言え、この組み合わせに用いられる有機化合物や第2の増感色素には著しく厳しい選択性が要求される。従って、一見わずかな化学構造上の差と思われることがこの強色増感作用に著しく影響し、単なる化学構造上からの予測で強色増感の組み合わせを得ることは困難である。強色増感をハロゲン化銀乳剤に適用する場合に使用する増感色素に要求されることは、まず第1に高い分光感度を与えることである。そして特定の狭い波長域を強く増感することが望まれる。特に緑色域の分光増感においては短波長側に分光感度を広げることはカラー写真感光材料においては忠実な色再現を達成するうえで極めて重要である。特に500～520nmの領域に関しては、モノマー状態のオキサカルボシアニン、あるいはジメチンメロシアニンによる分光増感が知られているが、いずれも十分な感度を得ることができない。他に500～520nmの領域に分光感度をもつ色素としてはシンプルオキサ-2-キノシアニンが挙げられるが、この色素は単独で使用した場合極めて感度が低く実用に耐えない。一方、シンプルオキサ-2-キノシアニンと類似の色素でシンプルチア-2-キノシアニンはある種のトリメチンシアニン色素により強色増感されることが例えば、特公昭56-24939号、同51-21340号などに記載されているが、この場合は分光波長域が520～540nmとなりかつ強色増感剤として用いたトリメチンシアニン色素自体の分光感度が色再現等に悪影響を与えることが考えられる。そこで500～520nmの領域を強く分光増感する技術が望まれていた。

【0003】

3

【発明が解決しようとする課題】本発明は500nm～520nmの緑色短波域の分光感度が高められたハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

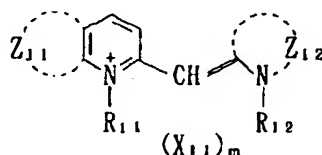
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも1種と、下記一般式(II)で表される化合物の少なくとも1種の組み合わせにより分光増感を行なうことにより達成された。

一般式(I)

【0005】

【化4】

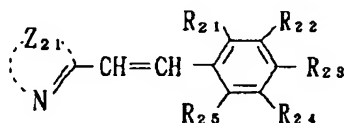


【0006】一般式(I)においてR₁₁とR₁₂はそれぞれアルキル基を表し、Z₁₁はベンゼン環を形成するのに必要な原子群を表し、Z₁₂はベンゾオキサゾール核又はナフトオキサゾール核を形成するのに必要な原子群を表す。X₁₁は電荷均衡対イオンを表し、mは0又は1を表し、分子内塩を形成する場合にはmは0である。

一般式(II)

【0007】

【化5】

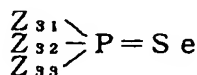


【0008】一般式(II)において、Z₂₁は5又は6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄およびR₂₅は置換アミノ基、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、又は隣接する置換基が縮合して5～6員環を形成し得る基を表す。更に、一般式(III)で表されるセレン増感剤により化学増感された乳剤で上記強色増感系を適用するとより高い感度が得られる。

一般式(III)

【0009】

【化6】



【0010】一般式(III)において、Z₃₁、Z₃₂、Z₃₃はそれぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、水素原子、-OR₃₁、-NR₃₂(R₃₃)、-SR₃₄又は-SeR₃₅を表す。R₃₁、R₃₄、R₃₅はアルキル基、アリール基、複素環基、水素原子又はカチオンを表し、R₃₂およびR₃₃は

4

アルキル基、アリール基、複素環基又は水素原子を表す。

【0011】以下に本発明について更に詳細に述べる。

式(I)において、Z₁₁はベンゼン環を形成するのに必要な原子群を表し、これらの原子群は置換基を有していてもよい。核上の置換基としては、水素原子、置換または無置換のアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、ベンジル、スルホプロピル、ジエチルアミノエチル、シアノプロピル、アダマンチル、p-クロロフェニル、エトキシエチル、エチルチオエチル、フェノキシエチル、カルバモイルエチル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノエチル)、無置換または置換のアルケニル基(例えばアリル、スチリル)、無置換または置換のアリール基(例えばフェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、3,5-ジカルボキシフェニル、m-スルホフェニル、p-アセトアミドフェニル、3-カプリルアミドフェニル、p-スルファモイルフェニル、m-ヒドロキシフェニル、p-ニトロフェニル、3,5-ジクロロフェニル、p-アニシル、o-アニシル、p-シアノフェニル、p-N-メチルウレイドフェニル、m-フルオロフェニル、p-トリル、m-トリル)、置換されてもよいヘテロ環残基(例えばピリジル、5-メチル-2-ピリジル、チエニル)、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、ニトロ基、置換されていてもよいアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-フェニルエトキシ)、置換されていてもよいアリールオキシ基(例えばフェノキシ、p-メチルフェノキシ、p-クロロフェノキシ)、アシル基(例えばアセチル、ベンゾイル)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、カプロイルアミノ)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、スルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ)、置換アミノ基(例えばジエチルアミノ、ヒドロキシアミノ)、アルキルまたはアリールチオ基(例えばメチルチオ、カルボキシエチルチオ、スルホプロピルチオ、フェニルチオ)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)が挙げられる。また、これらの置換基上に、さらにアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、などが置換していてもよい。

【0012】また、Z₁₁により形成されたベンゼン環の6位が置換された場合が好ましく、好ましい置換基とし

てはメチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基、塩素原子、フェノキシ基およびジメチルアミノ基が挙げられる。

【0013】 R_{11} 、 R_{12} は炭素数18以下の無置換アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル）、または置換アルキル基（置換基として例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素である。）、ヒドロキシ基、炭素数8以下のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル）、炭素数8以下のアルカンスルホニルアミノカルボニル基、炭素数8以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数8以下のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ）、炭素数8以下のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ、メチルチオエチルチオエチル）、炭素数20以下のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ、1-ナフトキシ、2-ナフトキシ）、炭素数3以下のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ、プロピオニルオキシ）、

【0014】炭素数8以下のアシル基（例えばアセチル、プロピオニル、ベンゾイル）、カルバモイル基（例えばカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、モリホリノカルボニル、ピペリジノカルボニル）、スルファモイル基（例えばスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、モリホリノスルホニル、ピペリジノスルホニル）、炭素数20以下のアリール基（例えばフェニル、4-クロルフェニル、4-メチルフェニル、 α -ナフチル）で置換された炭素数18以下のアルキル基が挙げられる。好ましくは無置換アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基）、カルボキシアルキル基（例えば2-カルボキシエチル基、カルボキシメチル基）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルホブチル基）である。

【0015】 X_{11} は、色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在または不存在を示すために式の中に含まれている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷をもつかどうかは、その助色団および置換基に依存する。典型的な陽イオンは無機または有機のアンモニウムイオン（例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン）およびアルカリ金属イオンであり、一方陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えばハロゲン陰イオン（例えば弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼン

スルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1, 3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに電荷均衡対イオンとしてイオン性ポリマーあるいは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよいし、金属醋イオン（例えばビスベンゼン-1, 2-ジチオラトニッケル(III)も可能である。mは0又は1を表し、分子内塩を形成する場合にはmは0である。

【0016】次に、一般式(III)について述べる。 Z_{21} によって形成される核としては、チアゾール核（チアゾール核（例えばチアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、3, 4-ジヒドロナフト〔2, 1-d〕チアゾール）

【0017】ベンゾチアゾール核（例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、5-ニトロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、6-プロモベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、5-フェノキシベンゾチアゾール、5-カルボキシベンゾチアゾール、5-アセチルベンゾチアゾール、5-アセトキシベンゾチアゾール、5-フェネチルベンゾチアゾール、5-フルオロベンゾチアゾール、5-トリフルオロメチルベンゾチアゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾチアゾール、5, 6-ジメチルベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-メチレンジオキシベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-6-メチルベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5, 6-ビスメチルチオベンゾチアゾール）、

【0018】ナフトチアゾール核（例えば、ナフト〔2, 1-d〕チアゾール、ナフト〔1, 2-d〕チアゾール、ナフト〔2, 3-d〕チアゾール、5-メトキシナフト〔1, 2-d〕チアゾール、7-エトキシナフト〔2, 1-d〕チアゾール、8-メトキシナフト〔2, 1-d〕チアゾール、5-メトキシナフト〔2, 3-d〕チアゾール）、8-メチルチオナフト〔2, 1-d〕チアゾール）、

【0019】チアゾリン核（例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、4-ニトロチアゾリン）、オキサゾ

〔4, 5-b〕キノキサリン核（例えば、1, 3-ジエチルイミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン、6-クロロ-1, 3-ジアリルイミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン）、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

【0027】 Z_{21} によって形成される核として好ましくは、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾイミダゾール核である。

【0028】 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} および R_{25} はそれぞれ同じでも異なってもよく、置換アミノ基（例えばジエチルアミノ、ヒドロキシアミノ）、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数18以下の無置換アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル）、または置換アルキル基（置換基として例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素である。）ヒドロキシ基が挙げられる。）、炭素数20以下のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メチルフェニル、 α -ナフチル）で置換された炭素数18以下のアルキル基、炭素数8以下のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ）、炭素数20以下のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ、1-ナフトキシ、2-ナフトキシ）が挙げられる。

【0029】好ましくは置換アミノ基、ハロゲン原子又は無置換アルキル基である。

【0030】一般式(III)において、 Z_{31} 、 Z_{32} 、 Z_{33} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 及び R_{35} で表されるアルキル基に直鎖分子又は環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基（例えば、メチル基、

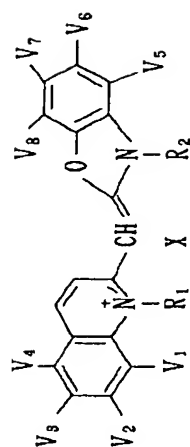
エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基、フェネチル基）を表す。一般式(III)において、 Z_{31} 、 Z_{32} 、 Z_{33} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 及び R_{35} で表されるアリール基は単環または縮環のアリール基（例えばフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-スルホフェニル基、1-ナフチル基、4-メチルフェニル基）を表す。一般式(III)において、 Z_{31} 、 Z_{32} 、 Z_{33} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 及び R_{35} で表される複素環基は窒素原子、酸素原子または硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3から10員環の飽和もしくは不飽和の複素環基（例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基）を表す。式中 R_{31} 、 R_{34} 、 R_{35} で表されるカチオンはアルカリ金属原子またはアンモニウムを表し、ハロゲン原子は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

【0031】式(III)中、 Z_{31} 、 Z_{32} または Z_{33} は直鎖分子又は環状のアルキル基、単環または縮環のアリール基が好ましい。式(III)中、より好ましくはトリアルキルホスフィンセレニド、トリアリールホスフィンセレニド、トリアルキルセレノホスフェートまたはトリアリールセレノホスフェートを表す。

【0032】次に一般式(I)、(II)及び(III)で表される化合物の具体例を挙げるが、これにより本発明において使用される化合物が限定されるものではない。

【0033】
【化7】

[0034]



11

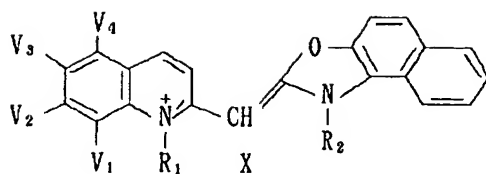
No.	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V ₇	V ₈	R ₁	R ₂	X
I-1	H	H	H	H	H	Cl	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	I ⁻
I-2	H	H	H	H	H	Cl	H	H	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	Na ⁺
I-3	H	H	H	H	H	Cl	CH ₃	H	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	
I-4	H	H	H	H	H		H	H	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	K ⁺
I-5	H	H	CH ₃	H	H		H	H	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	-
I-6	H	H	CH ₃	H	H	Br	H	H	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	Na ⁺
I-7	H	H	C ₂ H ₅	H	H	^t Am	H	H	CH ₂ COOH	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	-
I-8	H	H		H	Cl	H	H	H	C ₃ H ₇	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	-
I-9	H	H		H	H	H	Cl	H	CH ₃		-
I-10	CH ₃	H	H	H	H	H	H	Cl	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	
I-11	H	CH ₃	H	H	H		CH ₃	H	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	NH(C ₂ H ₅) ₃
I-12	H	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	H	(CH ₂) ₂ COOH	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	-
I-13	H	CH ₃	H	CH ₃	H		H	H	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	K ⁺
I-14	H	H	Cl	H	H	Br	H	H	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	H ⁺
I-15	H	H		H	H	F	H	H	CH ₃	CH ₃	I ⁻
I-16	H	H	CH ₃	H	H		H	H	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	Na ⁺


12

(7)

特開平6-258758

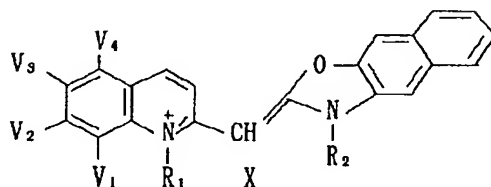
[化8]




No.	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	R ₁	R ₂	X
I-17	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	I ⁻
I-18	H	H	H	H	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	—
I-19	H	H	CH ₃	H	-(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	-(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	Na ⁺
I-20	H	CH ₃	CH ₃	H	-(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	-(CH ₂) ₂ OSO ₃ ⁻	Na ⁺
I-21	H	H	-O- 	H	-(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	CH ₃	—
I-22	H	CH ₃	H	CH ₃	-(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	-(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	HN ⁺ (C ₂ H ₅) ₃
I-23	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	I ⁻
I-24	H	H	Cl	H	¹ C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Br ⁻

【0035】

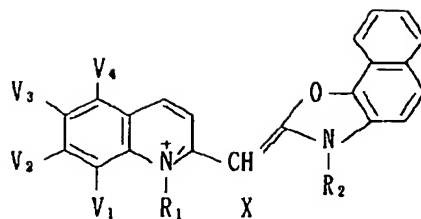
* * 【化9】



No.	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	R ₁	R ₂	X
I-25	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	I ⁻
I-26	H	H	CH ₃	H	-(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	-(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	Na ⁺
I-27	H	CH ₃	H	H	-(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	-(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	HN ⁺ (C ₂ H ₅) ₃
I-28	H	CH ₃	H	CH ₃	-(CH ₂) ₂ COOH	-(CH ₂) ₂ OSO ₃ ⁻	—
I-29	H	H	-O- 	H	-(CH ₂) ₂ OSO ₃ ⁻	-(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	Li ⁺
I-30	H	H	Cl	H	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	—

【0036】

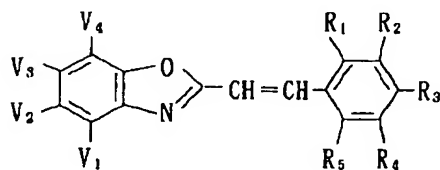
【化10】



No.	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	R ₁	R ₂	X
I-31	H	H	H	H	$-(CH_2)_4SO_3^-$	$-(CH_2)_4SO_3^-$	K ⁻
I-32	H	H	CH ₃	H	$-(CH_2)_4SO_3^-$	$-(CH_2)_2SO_3^-$	
I-33	H	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	I ⁻
I-34	H	CH ₃	H	CH ₃	ⁿ C ₅ H ₁₁	$-(CH_2)_3SO_3^-$	—
I-35	H	H	Cl	H	$-(CH_2)_4SO_3^-$	$-(CH_2)_4SO_3^-$	Na ⁺

【0037】

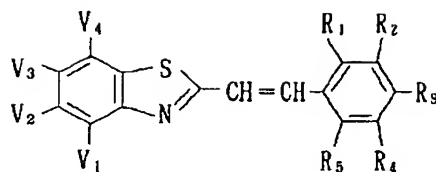
* 20 * 【化 1 1】


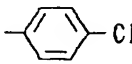
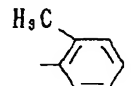


No.	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
II-1	H	H	H	H	H	H	$-N(CH_3)_2$	H	H
II-2	H	Cl	H	H	H	H	$-N(C_2H_5)_2$	H	H
II-3	H		H	H	H	H	Cl	H	H
II-4	H	Cl	CH ₃	H	H	H	F	H	H
II-5	H	H	Cl	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H
II-6	H	H	H	Cl	H	H	OCH ₃	H	H
II-7	CH ₃	H	H	H	OH	H	OH	H	H
II-8	H	COCH ₃	H	H	H	H		H	H
II-9	H	OCH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃
II-10	H	^t Bu	H	H	H	H	Br	H	H

【0038】

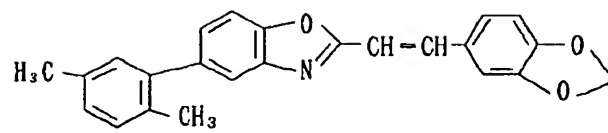
【化 1 2】



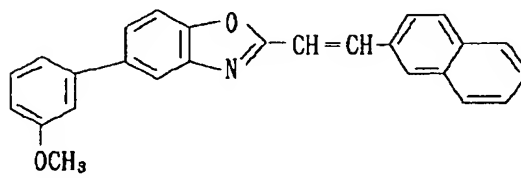
No.	V_1	V_2	V_3	V_4	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
II-11	H	H	H	H	H	H	$-N(CH_3)_2$	H	H
II-12	H	Cl	H	H	H	H	$-N(C_2H_5)_2$	H	H
II-13	H		H	H	CH_3	H	CH_3	H	H
II-14	H	Cl	CH_3	H	H	CH_3	H	CH_3	H
II-15	H	SCH_3	SCH_3	H	H	H	Cl	H	H
II-16	H	H	H	OCH_3	Cl	H	H	Cl	H
II-17	OCH_3	H	H	H	OCH_3	H	H	H	H
II-18	H	$OCOCH_3$	H	H	H	H	Br	H	H
II-19	H	OC_2H_5	H	H	H	H		H	H
II-20	H	CH_3	CH_3	H	H	H		H	H

19
II-2 1

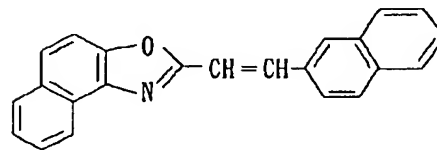
20



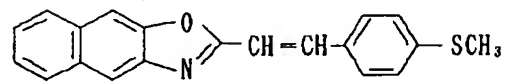
II-2 2



II-2 3



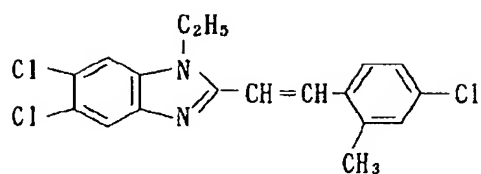
II-2 4



【0040】

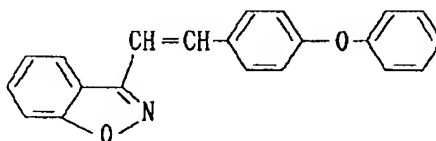
【化14】

21
II-25

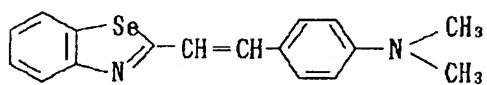


22

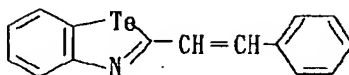
II-26



II-27



II-28



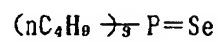
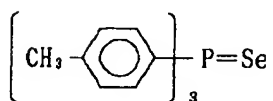
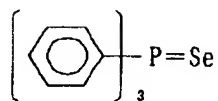
【0041】

* * 【化15】

III-1

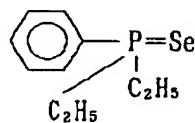
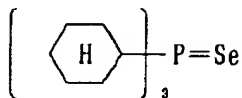
III-2

III-3



III-4

III-5



【0042】

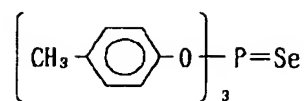
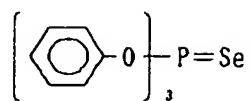
【化16】

23

24

III-6

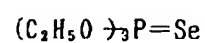
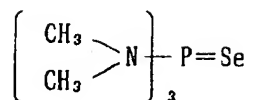
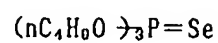
III-7



III-8

III-9

III-10

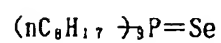
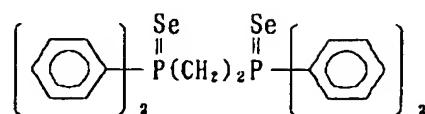


【0043】

* * 【化17】

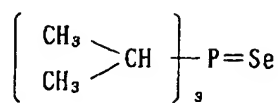
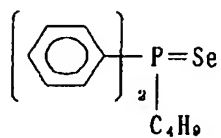
III-11

III-12



III-13

III-14

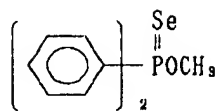


【0044】

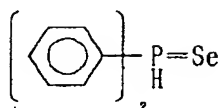
【化18】

25

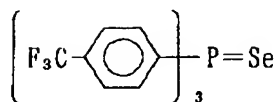
III-15



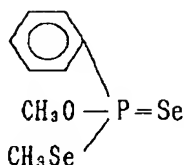
III-18



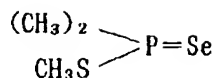
III-20



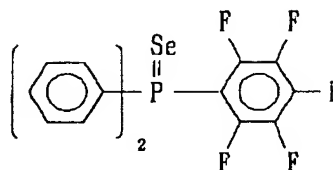
III-16



III-19



III-21



【0045】本発明の一般式 (I) 及び (II) で表わされる化合物は、エフ・エム・ハーマー (F.M.Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニン・ダイズ・アンド・リレイテド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds) (ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons 社、ニューヨーク、ロンドン、1964年刊)、ディ・エム・スターマー (D.M.Sturmer) 著、「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry—)」、第18章、第14節、第482～515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社、ニューヨーク、ロンドン (1977年刊)、「ロッドズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」、(2nd.Ed. vol.IV, part B, 1977年刊)、第15章、第369～422頁; (2nd.Ed. vol IV, part B, 1985年刊)、第15章、第267～296頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社刊、ニューヨークなどに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0046】(化合物-16) の合成

4-[6-メチル-2-メチルチオ-1-キノリニオ]ブタンスルホナート 3.25 g (10 mmol) と 4-[5-フェニル-2-メチルベンゾオキサゾリオ]ブタンス

ルホナート 3.45 g (10 mmol) をイソプロパノール 200 ml に懸濁させ、トリエチルアミン 7 ml (50 mmol) を加えて 5 時間加熱還流を行なった。次にイソプロパノールを 100 ml 留去した後反応液を氷浴にて冷却して析出してくる I-16 のトリエチルアミン塩粗結晶を濾取した。粗結晶をメタノール 100 ml に溶解させ、酢酸ナトリウム 1.2 g を加え 10 分間加熱還流を行なってナトリウム塩に変換した。メタノール溶液を冷却すると析出してくる結晶を濾取し、メタノールで洗浄して HPLC 純度 99.9% 以上の I-16 を得た。

収量 1.4 g (19%)

$\lambda_{\max} = 457.8 \text{ nm (MeOH)}$

融点 $> 300^\circ\text{C}$

【0047】分光増感色素をハロゲン化銀乳剤中に含有せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルセルソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤へ添加してもよい。また、特公昭 44-23389 号、特公昭 44-27555 号、特公昭 57-22089 号等に記載のように酸または塩基を共存させて水溶液としたり、米国特許 3822135 号、米国特許 406025 号等に記載のように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤へ添加してもよい。また、フェノキシエタノール等の実質上水と非混和性の溶媒に溶解してのち、水または親水性コ

ロイドに分散したものを乳剤に添加してもよい。特開昭53-102733号、特開昭58-105141号に記載のように親水性コロイド中に直接分散させ、その分散物を乳剤に添加してもよい。また、特公昭46-24185号などに記載の様に、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤へ添加する方法、特公昭61-45217号に記載のように、水不溶性色素を水溶性溶剤中にて機械的に粉碎・分散させ、この分散物を乳剤へ添加する方法などを行なってもよい。乳剤中に添加する時期としては、これまで有用であると知られている乳剤調製のいかなる段階であってもよい。つまりハロゲン化銀乳剤の粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後から水洗工程に入る前、化学増感前、化学増感中、化学増感直後から乳剤を冷却固化するまで、塗布液調製時、のいずれからでも選ぶことができる。もっとも普通には化学増感の完了後、塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3688969号、および同第4225666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進行なうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って行なうこともでき、またハロゲン化銀粒子沈殿生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。更にまた米国特許第4225666号に教示されているように分光増感色素を分けて添加すること、すなわち一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4183756号に教示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。この中で特に乳剤の水洗工程前或いは化学増感前に増感色素を添加することが好ましい。

【0048】本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀が好ましい。

【0049】本発明に使用されるハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体のような規則的(regular)な結晶形を有するもの、また球状、板状などの変則的(irregular)な結晶形をもつもの、あるいはこれらの結晶形の複合形をもつものである。また種々の結晶形の粒子の混合から成るものも使用できるが、規則的な結晶形を使用するのが好ましい。

【0050】本発明に使用されるハロゲン化銀粒子は、内部と表層とが異なる相をもっている、均一な相から成っている。また、潜像が主として表面に形成されるような粒子(例えばネガ型乳剤)でもよく、粒子内部に主として形成されるような粒子(例えば、内部潜像型乳剤、予めかぶらせた直接反転型乳剤)であってもよい。好ましくは、潜像が主として表面に形成されるような粒子である。

【0051】本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、厚さが0.5ミクロン以下、好ましくは0.3ミクロン

以下で、径が好ましくは0.6ミクロン以上であり、平均アスペクト比が3以上の粒子が全投影面積の50%以上を占めるような平板粒子乳剤か、統計学上の変動係数(投影面積を円近似した場合の直径で表わした分布において、標準偏差Sを平均直径dで除した値 S/d)が20%以下である単分散乳剤が好ましい。また、平板粒子乳剤および単分散乳剤を2種以上混合してもよい。

【0052】本発明に用いられる写真乳剤はピー・グラフィデス(P.Glaflkides)著、シミ・エ・フィジック・フォトグラフィック(Chimie et Physique Photographique)(ポールモンテル社刊、1967年)、ジー・エフ・ダフィン(G.F.Duffin)著、フォトグラフィック・エマルジョン・ケミストリー(Photographic Emulsion Chemistry)(フォーカルプレス刊、1966年)、ブイ・エル・ゼリクマン(V.L.Zelikman)ら著、メイキング・アンド・コーティング・フォトグラフィック・エマルジョン(Making and Coating Photographic Emulsion)(フォーカルプレス刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0053】またこのハロゲン化銀粒子の形成時には粒子の成長をコントロールするためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、ロダンカリ、ロダンアンモン、チオエーテル化合物(例えば米国特許第3,271,157号、同第3,574,628号、同第3,704,130号、同第4,297,439号、同第4,276,374号)、チオン化合物(例えば特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号)、アミン化合物(例えば特開昭54-100717号)を用いることができる。

【0054】ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

【0055】本発明の感光材料の乳剤としては、沃臭化銀、沃塩臭化銀を用いる場合は、乳剤中の個々のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率の相対標準偏差はそれぞれの乳剤において20%以下であることが好ましい。上記の相対標準偏差値が20%を越えるとカブリの上昇及び階調が劣化する傾向を示し好ましくない。

【0056】個々の粒子の沃化銀含有率を測定するための具体的方法は特願昭63-325383および特開平02-256043に記載の方法によって行うことができる。

【0057】本発明の感光材料に併用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD)No.17643(1978年12月)、22頁~23頁、"I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)"、および同No.18716(1979年11月)、648頁、グラフィデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P.Glaflkides, Chimie et Physique

Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G.F. Duffin Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V.L. Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0058】米国特許第3,574,628号、同3,655,394号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

【0059】結晶構造は様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によつて組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

【0060】また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0061】ハロゲン化銀乳剤層は通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643および同No. 18716に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0062】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており次の表に関連する記載箇所を示した。

【0063】

添加剤種類	RD 1764	RD 18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同 上
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁右欄
6 光吸収剤、フ ィルター染料 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左~右欄
8 色素画像安定剤	25頁	
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10 バインダー	26頁	同 上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 塗布助剤、 表面活性剤	26~27頁	650頁右欄
13 スタチック 防止剤	27頁	同 上

【0064】本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD) No. 17643、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。色素形成カプラーとしては、減色法の三原色(すなわち、イエロー、マゼンタおよびシアン)の発色現象で与えるカプラーが重要であり、耐拡散性の、4当量または2当量カプラーの具体例は前述RD 17643、VII-CおよびD項記載の特許に記載されたカプラーの外、下記のものを本発明で好ましく使用できる。

【0065】本発明に使用できるイエローカプラーとしては、バラスト基を有し疎水性のアシルアセトアミド系カプラーが代表例として挙げられる。その具体例は、米国特許第2,407,210、同2,875,057号および同3,265,506号などに記載されている。本発明には、二当量イエローカプラーの使用が好まし

く、米国特許第3,408,194号、同3,447,928号、同3,933,501号および同4,022,620号などに記載された酸素原子離脱型のイエローカプラーあるいは特公昭58-10739号、米国特許第4,401,752号、同4,326,024号、RD 18053(1979年4月)、英国特許第1,425,020号、西独出願公開2,219,917号、同2,261,361号、同2,329,587号および同2,433,812号などに記載された窒素原子離脱型のイエローカプラーがその代表例として挙げられる。 α -ピバロイルアセトアニリド系カプラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、一方 α -ベンゾイルアセトアニリド系カプラーは高い発色濃度が得られる。

【0066】本発明に使用できるマゼンタカプラーとしては、バラスト基を有し疎水性の、インダゾロン系もし

くはシアンアセチル系、好ましくは5-ピラゾロン系およびピラゾロアゾール系のカプラーが挙げられる。5-ピラゾロン系カプラーは3-位がアリールアミノ基もしくはアシルアミノ基で置換されたカプラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表例は、米国特許第2,311,082号、同2,343,703号、同2,600,788号、同2,908,573号、同3,062,653号、同3,152,896号および同3,936,015号などに記載されている。二当量の5-ピラゾロン系カプラーの離脱基として、米国特許第4,310,619号に記載された窒素原子離脱基または米国特許第4,351,897号に記載されたアリールチオ基が特に好ましい。また欧州特許第73,636号に記載のバラスト基を有する5-ピラゾロン系カプラーは高い発色濃度が得られる。ピラゾロアゾール系カプラーとしては、米国特許第3,369,879号記載のピラゾロベンズイミダゾール類、好ましくは米国特許第3,725,067号に記載されたピラゾロ〔5,1-C〕〔1,2,4〕トリアゾール類、リサーチ・ディスクロージャー24220(1984年6月)および特開昭60-33552号に記載のピラゾロテトラゾール類およびリサーチ・ディスクロージャー24230(1984年6月)および特開昭60-43659号に記載のピラゾロピラゾール類が挙げられる。発色色素のイエロー副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール類は好ましく、欧州特許第119,860A号に記載のピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾールは特に好ましい。

【0067】本発明に使用できるシアンカプラーとしては、疎水性で耐拡散性のナフトール系およびフェノール系のカプラーがあり、米国特許第2,474,293号に記載のナフトール系カプラー、好ましくは米国特許第4,052,212号、同4,146,396号、同4,228,233号および同4,296,200号に記載された酸素原子離脱型の二当量ナフトール系カプラーが代表例として挙げられる。またフェノール系カプラーの具体例は、米国特許第2,369,929号、同2,801,171号、同2,772,162号、同2,895,826号などに記載されている。湿度および温度に対し堅牢なシアンカプラーは、本発明で好ましく使用され、その典型例を挙げると、米国特許第3,772,002号に記載されたフェノール核のメター位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカプラー、米国特許2,772,162号、同3,758,308号、同4,126,396号、同4,334,011号、同4,327,173号、西独特許公開第3,326,729号および欧州特許第121,365号などに記載された2,5-ジアシルアミノ置換フェノール系カプラーおよび米国特許第3,446,622

号、同4,333,999号、同4,451,559号および同4,427,767などに記載された2-位にフェニルウレイド基を有しかつ5-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カプラーなどである。

【0068】発色色素の不要吸収を補正するために、撮影用のカラー感材にはカラードカプラーを併用しマスキングを行うことが好ましい。米国特許第4,163,670号および特公昭57-39413号などに記載のイエロー着色マゼンタカプラーまたは米国特許第4,004,929号、同4,138,253号および英国特許第1,146,368号などに記載のマゼンタ着色シアンカプラーなどが典型例として挙げられる。その他のカラードカプラーは前述RD17643、VII～G項に記載されている。

【0069】発色色素が適度に拡散性を有するカプラーを併用して粒状性を改良することができる。このようなカプラーは、米国特許第4,366,237号および英国特許第2,125,570号にマゼンタカプラーの具体例が、また欧州特許第96,570号および西独出願公開第3,234,533号にはイエロー、マゼンタもしくはシアンカプラーの具体例が記載されている。

【0070】色素形成カプラーおよび上記の特殊カプラーは、二量体以上の重合体を形成してもよい。ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3,451,820号および同4,080,211号に記載されている。ポリマー化マゼンタカプラーの具体例は、英国特許第2,102,173号および米国特許第4,367,282号に記載されている。

【0071】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまたポリマーで好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは前述のRD17643、VII～F項に記載された特許のカプラーが有用である。

【0072】本発明との組み合わせで好ましいものは、特開昭57-151944号に代表される現像液失活型；米国特許第4,248,962号および特開昭57-154234号に代表されるタイミング型；特開昭60-184248号に代表される反応型であり、特に好ましいものは、特開昭57-151944号、同58-217932号、同60-218644号、同60-225156号、および同60-233650号等に記載される現像液失活型DIRカプラーおよび特開昭60-184248号等に記載される反応型DIRカプラーである。

【0073】本発明の写真乳剤を有する写真感光材料に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD、No.17643の28頁および同、No.18716の647頁右欄から648頁左欄に記載されている。

【0074】本発明の写真乳剤が適用できる写真感光材料としては、種々のカラー及び黑白感光材料を挙げるこ

とができる。例えば撮影用カラーネガフィルム（一般用、映画用等）、カラー反転フィルム（スライド用、映画用等、またはカプラーを含有しない場合も含有する場合もある）、カラー印画紙、カラーポジフィルム（映画用等）、カラー反転印画紙、熱現像用カラー感光材料、銀色素漂白法を用いたカラー感光材料、製版用写真感光材料（リスフィルム、スキャナーフィルム等）、Xレイ写真感光材料（直接・間接医療用、工業用等）、撮影用黒白ネガフィルム、黒白印画紙、マイクロ用感光材料（COM用、マイクロフィルム等）カラー拡散転写感光材料（DTR）、銀塩拡散転写感光材料、プリントアウト感光材料などを挙げることができる。

【0075】本発明の写真乳剤を用いた写真感光材料によって写真像を得るための露光は通常の方法を用いて行なえばよい。すなわち、自然光（日光）、タングステン電灯、蛍光灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポット、発光ダイオード、レーザー光（例えばガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーおよびこれらのレーザー光の第二高周波など）など赤外光を含む公知の多種の光源をいずれも用いることができる。また電子線、X線、 γ 線、 α 線などによって励起された蛍光体から放出する光によって露光されてもよい。露光時間は通常カメラで用いられる1/1000秒から1秒の露光時間はもちろん、1/1000秒より短い露光、たとえばキセノン閃光燈や陰極線管を用いた1/10⁴～1/10⁶秒の露光を用いることもできるし、1秒より長い露光を用いることもできる。必要に応じて色フィルターで露光に用いられる光の分光組成を調節することができる。

【0076】本発明の写真乳剤が適用できる写真感光材料は、前述のRD、No. 17643の28～29頁および同、No. 18716の651頁左欄～右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0077】本発明に使用される発色現像液中には、公知の芳香族第一級アミンカラー現像主薬を含有する。好ましい例はp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

【0078】

D-1 N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
D-2 2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン
D-3 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリルアミノ)トルエン
D-4 4-[N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン
D-5 2-メチル-4-[N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン
D-6 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -(メタンスルホンアミド)エチル)アニリン
D-7 N-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニ

ルエチル)メタンスルホンアミド

D-8 N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン

D-9 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン

D-10 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- β -エトキシエチルアニリン

D-11 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- β -ブトキシエチルアニリン

【0079】上記p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは例示化合物D-5である。

【0080】また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩であってもよい。

【0081】上記のカラー現像主薬は、カラー現像液1リットルあたり0.013モル～0.065モルの範囲で使用されるが、迅速化の上から0.016モル～0.048モルが好ましく、特には0.019モル～0.032モルが好ましい。

【0082】また、発色現像液には保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物を必要に応じて添加することができる。保恒剤の好ましい添加量は、発色現像液1リットル当たり0.5～10g、さらに好ましくは1～5gである。

【0083】また、前記芳香族第一級アミンカラー現像主薬を直接、保恒する化合物として、各種ヒドロキシルアミン類（例えば、特開昭63-5341号や同63-106655号に記載の化合物、中でもスルホ基やカルボキシ基を有する化合物が好ましい。）、特開昭63-43138号記載のヒドロキサム酸類、同63-146041号記載のヒドラジン類やヒドラジド類、同63-44657および同63-58443号記載のフェノール類、同63-44656号記載の α -ヒドロキシケトン類や α -アミノケトン類および/または同63-36244号記載の各種糖類を添加するのが好ましい。また、上記化合物と併用して、特開昭63-4235号、同63-24254号、同63-21647号、同63-146040号、同63-27841号および同63-25654号等に記載のモノアミン類、同63-30845号、同63-14640号、同63-43139号等に記載のジアミン類、同63-21647号、同63-26655号および同63-44655号記載のポリアミン類、同63-53551号記載のニトロキシラジカル類、同63-43140号及び同63-53549号記載のアルコール類、同63-56654号記載のオキシム類および同63-239447号記載の3級アミン類を使用するのが好ましい。

【0084】その他保恒剤として、特開昭57-44148号および同57-53749号に記載の各種金属

類、特開昭 59-180588 号記載のサリチル酸類、特開昭 54-3582 号記載のアルカノールアミン類、特開昭 56-94349 号記載のポリエチレンジアミン類、米国特許第 3,746,544 号記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。特に芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。

【0085】本発明において、カラー現像液の pH は 9.5~12 の範囲で設定されるが、迅速化の点から、10.2 以上が好ましく、特に 10.5~11.5 が好ましい。pH を高めることにより、銀現像と発色反応の両方を促進することが可能であり、特にシアン色素の発色促進に有効である。

【0086】pH を上げるには、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の添加量を増加させるとともに、炭酸カリウム、磷酸三ナトリウム等のアルカリ緩衝剤を増量することが好ましい。このような緩衝剤の量は、現像液 1 リットルあたり 0.2 モル~1.0 モルであり、好ましくは 0.3 モル~0.8 モル、特に好ましくは 0.35 モル~0.5 モルである。

【0087】現像工程は、pH の異なる 2 つ以上の浴で行なわれてもよく、例えば第 1 浴を pH 9 以下の現像液としてごく短時間処理し、続いて pH 10.5 以上の高 pH の現像液で処理することにより、上層と下層の現像進行バランスを調整することもできる。

【0088】上記 pH を保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。

【0089】緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、*o*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、*o*-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

【0090】緩衝剤の発色現像液への添加量は、0.1 モル/リットル以上であることが好ましく、特に 0.1~0.4 モル/リットルであることが特に好ましい。

【0091】その他、発色現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、あるいは発色現像液の安定性向上のために、各種キレート剤を用いることができる。

【0092】キレート剤としては有機酸化合物が好ましく、例えばアミノポリカルボン酸類、有機ホスホン酸類、ホスホノカルボン酸類をあげることができる。これらの代表例としてはニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N,N,N'-

リメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンホスホン酸、トランスシクロヘキサジアミン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-ジ酢酸などがあげられる。これらのキレート剤は必要に応じて 2 種以上併用してもよい。これらのキレート剤の添加量は発色現像液中の金属イオンを封鎖するのに十分な量であればよく、例えば 1 リットル当たり 0.1 g~10 g 程度である。

【0093】発色現像液には、カブリ抑制、階調調整等の必要から、0.02 モル/リットル以下の臭化物が添加されるが、現像を迅速に進める上から好ましくは 0.015 モル/リットル以下とすることが好ましい。上記臭化物としては臭化カリウム、臭化ナトリウム、臭化リチウム等のアルカリ金属臭化物が好ましく使用できる。

【0094】また、カブリを抑止し、ディスクリミネーションを向上させる上から、種々のカブリ防止剤を使用することもできる。カブリ防止剤の好ましい例としては、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-フェニルテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール等、L.F.A.メイソン著、フォトグラフィック・プロセス・ケミストリー第 2 版（1975 年発行）、39 ページ~42 ページに記載の有機カブリ防止剤を挙げることができ、その使用量も同刊行物に記載された量が好ましい。

【0095】また T.H.シェームズ著、ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス第 4 版 398 ページ~399 ページに記載の 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン等も好ましく、その使用量は前記の有機カブリ防止剤と同様である。

【0096】現像の迅速化の上で、カラー現像液に種々の現像促進剤を使用することも好ましい。これらの現像促進剤としては、前記 L.F.A.メイソンの著書 41 ページ~44 ページに記載の化合物や、同書 15 ページ~29 ページに記載の各種黒白現像主薬の併用が挙げられるが、中でも特に好ましくは 1-フェニル-3-ピラゾリドン等のピラゾリドン類、*p*-アミノフェノール類、テトラメチル-*p*-フェニレンジアミン等である。

【0097】これらの現像促進剤の好ましい使用量は、現像液 1 リットルあたり 0.001 g~0.1 g であり、特に好ましくは 0.003~0.05 g である。

【0098】本発明に使用される発色現像液には、蛍光増白剤を含有してもよい。蛍光増白剤としては、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジスルホスチルベン系化合

物が好ましい。添加量は0～5 g／リットル好ましくは0.1 g～4 g／リットルである。また、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリースルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加してもよい。

【0099】本発明における発色現像液での処理温度は20～50℃、好ましくは30～45℃である。処理時間は20秒～5分、好ましくは30秒～3分20秒であり、更に好ましくは、1分～2分30秒である。

【0100】本発明は150秒以下のカラー現像時間で実施されることが好ましい。ここにおいて、現像時間とは、感光材料の先端がカラー現像液に最初に浸漬されてから、次工程の処理液に最初に浸漬されるまでの時間であり、工程間を移動する空中時間を包含する。

【0101】一般に空中時間は1秒～30秒であるが、本発明の目的とする迅速化に対しては、空中時間の短くことが好ましく、具体的には15秒以下、特に10秒以下が好ましい。

【0102】本発明の効果は、より短時間処理において顕著であり、この点から120秒以下であることがさらに好ましく、さらには100秒以下であることが最も好ましい。また、発色現像浴は必要に応じて2浴以上に分割し、最前浴あるいは最後浴から発色現像補充液を補充し、現像時間の短縮化や補充量の低減を実施してもよい。

【0103】本発明の処理方法はカラー反転処理にも用いる。このときに用いる黒白現像液としては、通常知られているカラー感光材料の反転処理に用いられる黒白第1現像液と呼ばれるもので、黒白ハロゲン化銀感光材料の処理液に用いられている黒白現像液に添加使用されているよく知られた各種の添加剤を含有させることができる。

【0104】代表的な添加剤としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン、メトールおよびハイドロキノンのような現像主薬、亜硫酸塩のような保恒剤、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリからなる促進剤、臭化カリウムや2-メチルベンツイミダゾール、メチルベンツチアゾール等の無機性もしくは有機性の抑制剤、ポリリン酸塩のような硬水軟化剤、微量のヨウ化物やメルカプト化合物からなる現像抑制剤をあげることができる。

【0105】上記の現像液を用いて自動現像機で処理を行う際、現像液が空気と接触する面積（開口面積）はできるだけ小さい方が好ましい。例えば、開口面積（cm²）を現像液の体積（cm³）で割った値を開口率とすると、開口率は0.01以下が好ましく、0.005以下がより好ましい。

【0106】また、蒸発による現像液の濃縮を補正する為、蒸発分に相当する水を加えることが好ましい。

【0107】本発明は、現像液を再生して使用する場合

にも有効である。

【0108】本発明におけるカラー現像液は、補充液を供給することで継続的に使用されることが好ましい。補充液には、現像で消費されたり、経時的に消耗した成分を補填するに必要な量が含有される。従って通常は現像母液に比べ、やや多量の成分が含有される。その比率は、母液に対し、10～50%多量であるのが一般的である。ただし、臭化物は現像に伴って感光材料から溶出するため、補充液の含有量は母液に比べて少なく設定するのが好ましく、補充量を削減するに伴ってより削減することが好ましい。例えば、感光材料1m²あたりの補充量は700ml以下に設定する場合は、臭化物の含有量は1リットルあたり0.004モル以下にすることが好ましく、500ml以下の補充量とする場合は0.03モル以下にすることが好ましい。さらに補充量を低減する場合は、臭化物を含まないことも好ましい。

【0109】発色現像液は以上の化合物を水に溶解して調製されるが、使用する水は軟水であることが好ましく、特に蒸留あるいはイオン交換樹脂や逆浸透膜で脱イオン処理された導電率10μs/cm以下の水が好ましい。

【0110】これらの発色現像液のpHは9～12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0111】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(III)もしくはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、メチルイミノニ酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などをを用いることができる。これらのうちエチレンジアミ

ン四酢酸鉄(III) 錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III) 錯塩及び過硫酸塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III) 錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III) 錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5.5~8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

【0112】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95,630号、リサーチ・ディスクロージャーNo.17,129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物；特開昭50-140,129号に記載のチアゾリジン誘導体；米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-16,235号に記載の沃化物塩；西独特許第2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95,630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

【0113】定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、スルフィン酸類あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

(水洗および/または安定化)

【0114】漂白定着処理の後には、水洗、安定等の処理が実施される。感光材料の種類、用途により水洗した後直接乾燥させたり、乾燥の前に安定液で処理したり、また水洗せずに直接安定液で処理し乾燥させる等、いくつかの方法を選択できる。

【0115】本発明に使用する水洗液は水道水、井水、蒸留水、脱イオン水など単なる水で良いが、水洗効果を高めるために硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム等公知の種々の化合物を添加することができる。水洗液のpHは通常5~8であるが、水洗促進のためpH5以下の酸性またはpH8以上のアルカリ性に調整する場合もあ

*る。また別の水洗促進手段としてアニオンやカチオン性の界面活性剤を添加することもできる。さらにジャーナル・オブ・アンチバクテリアル・アンド・アンチファンガル・エージェンツ(J.Antibact.Antifug.Agents)Vol.11, No.5, p.207-223(1983)や堀口博著「防菌防黴の化学」に記載の化合物を添加することもできる。中でも5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンに代表されるイソチアゾリン系化合物、ベンゾトリアゾールに代表されるトリアゾール誘導体、ジクロロイソシアヌール酸ナトリウムに代表される活性ハロゲン放出化合物は、貯留した場合の水の腐敗防止に優れた効果を発揮する。その他エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸等の硬水軟化剤も使用される。

【0116】安定液には水洗液に添加できる化合物はすべて添加出来るが、さらに画像安定化効果を有する化合物が添加される。この例としてホルマリンに代表されるアルデヒド化合物、塩化アンモニウム等のアンモニウム化合物、蛍光増白剤を挙げることができる。安定液のpHは通常4~8であるが、感材種や目的により3~5の低pH領域が好ましく用いられる場合もある。

【0117】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0118】実施例1

臭化カリウム、チオエーテル($\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$)およびゼラチンを加えて溶解し、70℃に保った溶液中に、攪拌しながら硝酸銀溶液と沃化カリウムと臭化カリウムの混合溶液をダブルジェット法により添加した。

【0119】添加終了後、35℃まで降温し、常法のフロキュレーション法により可溶性塩類を除去したのち、再び40℃に昇温してゼラチン60gを追添して溶解しpHを6.8に調整した。

【0120】得られた平板状ハロゲン化銀粒子は平均直径が1.25μmで厚み0.17μm、平均の直径/厚み比は7.4であり沃化銀が3モル%であった。また40℃でpAgは8.4であった。

【0121】この乳剤を12部に分けたあと、62℃に昇温し第1表に示した増感色素と沃化カリウム(200mg/AgX1モル)を加え、第1表に示す増感剤を加え、更に塩化金酸(9×10^{-6} モル/AgX1モル)とチオシアン酸カリウム(3.2×10^{-4} モル/モルAgX)を加え、更に1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩を加え、30分間化学熟成した。

【0122】化学増感終了後、各乳剤100g(Ag0.08モル含む)を40℃で溶解し、下記i)~iv)を攪拌しながら順次添加し調液した。

【0123】

i) 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,

41

- 7-テトラザインデン
 ii) $C_{17}H_{35}-O-(CH_2CH_2O)_{25}-H$
 iii) 化合物(A-1) IV)
 iv) 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリ
 アジンナトリウム

42

- 3%水溶液 2cc
 2%水溶液 2.2cc
 2%水溶液 1.6cc
 2%水溶液 3cc

表面保護層塗布液を以下に従って40℃にてi)~v) *【0124】
 を攪拌しながら順次添加し調液した。 *

- i) 14%ゼラチン水溶液 56.8g
 ii) ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サ
 イズ3.0 μ m) 3.9g
 iii) 乳化物
 ゼラチン 10%水溶液 4.24g
 化合物(A-2) 10.6mg
 フェノール 72%水溶液 0.02cc
 化合物(A-3) 0.424g
 iv) 水 68.8cc
 v) 化合物(A-4) 4.3%水溶液 3cc

後掲の第A表に化合物(A-1)~(A-4)及び比較
 用増感色素SD-1の化学構造式を示す。

【0125】以上のようにして得られた乳剤塗布液を表
 面保護層用塗布液と共に、同時押し出し法によりポリエ
 チレンテレフタレートフィルム支持体上にそれぞれ塗布
 時の体積比率が103:45になるように塗布した。塗
 布銀量は2.5g/m²である。これらのサンプルを、セ
 ンシトメーターを用いてイエローフィルターと光学楔を※

※介して露光(1/100秒)して、自動現像機用RD-
 III 現像液(富士写真フイルム(株)製)で35℃で3
 0秒間現像した後、常法により定着、水洗、乾燥し、写
 真感度を測定した。写真感度は、カブリ値+0.2の光
 学濃度を得るのに必要な露光量の逆数の相対値で表わ
 し、試料1の感度を100とした。

【0126】

【表1】

第1表

試料 番号	増感色素 III *1	増感色素 I *2	増感色素 II *3	相対感度	本願との関係
1	材硫酸ナトリウム	SD-1	—	100	比較
2	〃	I-16	—	65	〃
3	〃	I-16	II-1	107	本発明
4	III-21	SD-1	—	105	比較
5	III-21	I-16	—	71	〃
6	III-21	I-16	II-1	121	本発明
7	III-1	I-15	II-1	130	〃
8	III-1	I-21	II-3	123	〃
9	III-6	I-2	II-6	114	〃
10	III-7	I-9	II-11	109	〃
11	III-14	I-26	II-15	131	〃
12	III-15	I-35	II-19	121	〃

*1 増感剤の添加量は 2×10^{-8} モル/AgX1モル

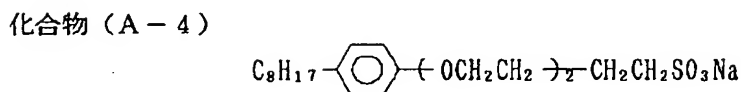
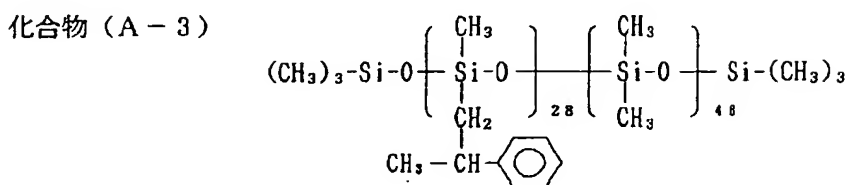
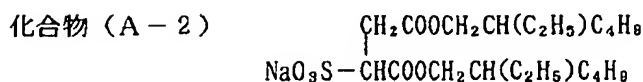
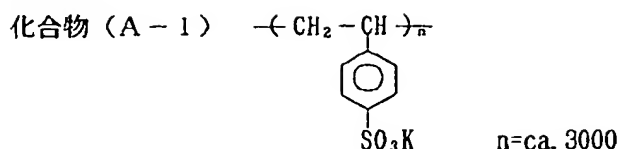
*2 4.5×10^{-3} モル/m²

*3 2.5×10^{-4} モル/m²

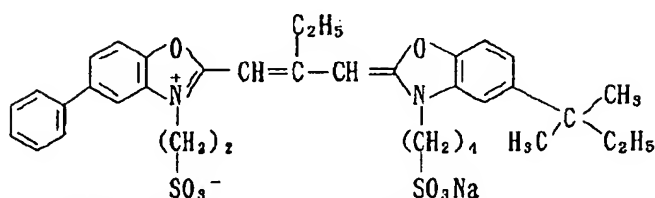
【0127】

* * 【表2】

第A表



SD-1



【0128】第1表より明らかなように、本発明の増感色素の組合せにより、またさらに本発明のセレン増感剤と本発明の増感色素を組みあわせたことにより、高感化が達成されていることがわかる。

【0129】実施例2（沃臭化銀平板状粒子）
沃臭化銀微粒子乳剤 II-A：0.026モルの臭化カリウムを含有する2.0重量%のゼラチン溶液2.6リットルに、それを攪拌しながらダブルジェット法で1.2モルの硝酸銀溶液と、1.11モルの臭化カリウムと0.09モルの沃化カリウムを含むハロゲン塩水溶液を各1200mlを15分間かけて添加した。この間ゼラチン溶液は35℃に保たれた。その後乳剤を、常法のプロキュレーション法で洗浄しゼラチン30gを加え、溶解した後、pH6.5、pAg8.6に調整した。得られた沃臭化銀微粒子（沃化銀含量7.5モル%）は平均粒子サイズは0.07μmであった。

【0130】平板状臭化銀コー乳剤 II-B：0.09モルの臭化カリウムを含有する0.8重量%のゼラチン溶液2リットルにそれを攪拌しながらダブルジェット法で2.0モルの硝酸銀溶液と同じく2.0モルの臭化カリウム溶液とを30cc添加した。この間反応容器中の

ゼラチン溶液は30℃に保たれた。添加後75℃に昇温し、ゼラチンを40g添加した。その後1.0モルの硝酸銀溶液を添加してpBrを2.55にし、この後60分間で150gの硝酸銀が加速された流量（終了時の流量が開始時の10倍）で添加され、同時にダブルジェット法で臭化カリウム溶液がpBrが2.55になるように添加された。

【0131】この後、乳剤を35℃に冷却し常法のプロキュレーション法で水洗し、ゼラチンを60g添加し40℃において溶解した後、pH6.5、pAg8.6に調整した。この平板状臭化銀粒子は、平均円相当径が1.4μmで粒子厚さは0.2μmであり、円相当径の変動係数は15%である単分散平板状粒子であった。

【0132】平板状沃臭化銀乳剤 II-C：硝酸銀で50gに相当する臭化銀を含む乳剤II-Bを水1.1リットルに溶解し、温度を75℃、pBrを1.5に保った。次いで、3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオールを1g添加し、直ちに、微粒子乳剤II-Aを硝酸銀に換算して100gになるよう一定流量で50分間で反応容器に添加した。得られた平板状粒子は、平均円相当径が2.4μm、粒子厚さは0.31μmであった。

【0133】その後、常法のプロキュレーション法にて水洗しpH6.5、pAg8.6に調整した。

【0134】得られた乳剤を7部に分けたあと、56℃にして第2表に示した増感色素を加えたあと、1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩と第2表記載の増感剤を加え、次いで塩化金酸(1×10^{-5} モル/モルAgX)とチオシアン酸カリウム(6×10^{-1} モル/モルAgX)を加え、最適に化学熟成した。そのあと、下記に示す化合物を加えて、下塗層を有するトリアセチルセルロースフィルム支持体上に、保護層と共に同時押し出し法で塗布し、試料1~19を作成した。

【0135】(I) 乳剤層

- ・乳剤…II-Cの乳剤
- ・カプラー（後掲の第B表に示すカプラー（B-1））
- ・トリクレジルフォスフェート

*・安定剤

4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン

・塗布助剤 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

(2) 保護層

・ポリメチルメタクリレート微粒子

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩

・ゼラチン

10 これらの試料にセンシトメリー用露光(1/100秒)を与え、後述のカラー現像処理を行なった。

【0136】処理済の試料を緑色フィルターで濃度測定した。得られた写真性能の結果を第2表に示した。相対感度は試料13の感度を100とした。

【0137】

【表3】

第2表

試料番号	増感剤	増感色素 ^{*1}	強色増感剤 ^{*2}	フラッシュ時 相対感度	50°C80%RH 3 日後の相対感度	本願との 関係
13	ナトリウム硫酸	SD-1	—	100	60	比較
14	"	I-16	—	67	40	"
15	"	I-16	II-1	102	78	本発明
16	III-21	SD-1	—	105	68	比較
17	III-21	I-16	—	73	49	"
18	III-21	I-16	II-11	125	98	本発明
19	III-21	I-25	II-19	120	91	"

*1 4.5×10^{-3} モル/㎡

*2 2.5×10^{-4} モル/㎡

【0138】第2表より明らかなように、本発明の組み合わせにより、緑色域の高感化と同時に、高温高温保存下での感度低下も低減することができる。

【0139】実施例-3

(I) 乳剤の調製

乳剤A-1：臭化カリウム0.57モル（溶液1リットル当り、以下同じ）を含有する不活性骨ゼラチン0.7%水溶液（溶液A）1.0リットルを30℃に保ち攪拌しながら、これにダブルジェット法により同一の一定流量で30秒間にわたり臭化カリウム1.95モル水溶液（溶液B）および硝酸銀1.9モル水溶液（溶液C）を加えた（全硝酸銀の2.06%を消費した）。さらに8%脱イオンゼラチン溶液400mlを加えた後、75℃に昇温した。硝酸銀1.12モル水溶液（溶液D）を加えpBrを2.13に調整した後（全硝酸銀の1.84%を消費した）、14.7Nアンモニア水溶液を加えpHを8.3に調整して物理熟成後、1N硝酸を加え再びpH

Hを5.5に調整した。臭化カリウム1.34モル水溶液（溶液E）及び溶液Dを同時に流量を加速しながら

（終了時流量を開始時の2.5倍とした）11分間にわたってpBrを1.56に保ちながら加えた後（全硝酸銀の12.8%を消費した）、1NのNaOHを加えてpHを9.3に調整した。臭化カリウム1.34モル、沃化カリウム0.108モルを含んだ水溶液（溶液F）及び溶液Dを同時に流量を加速しながら（終了時流量を開始時の5.5倍とした）28.5分間にわたってpBrを1.56に保ちながら加えた（全硝酸銀の67.3%を消費した）。沃化カリウム0.14モル水溶液100cc（溶液G）を10分間にわたって添加し、添加終了後10分後に溶液Dと臭化カリウム1.34モル水溶液（溶液H）を同時に流量を加速しながら（終了時流量を開始時の2倍とした）10分間にわたってpBrを2.42に保ちながら加えた（全硝酸銀の16%を消費した）。次いで通常のプロキュレーション法により脱塩し

て、平均粒子直径／厚み6.5、球相当径1.2 μ である平板状AgBrI（沃化銀5mol%）を調製した。

【0140】得られた乳剤を6部に分けた後56℃にして第3表に示す増感色素を添加した後、1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩とチオ硫酸ナトリウムを加え、次いで塩化金酸（ 1.2×10^{-3} モル／Agモル）とチオシアン酸カリウム *

乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

- ・乳剤…各種の乳剤（乳剤18～22）（銀 2.1×10^{-2} モル／ m^2 ）
- ・カプラー（C-1）（ 1.5×10^{-3} モル／ m^2 ）
- ・トリクレジルフォスフェート（ 1.10 g／ m^2 ）
- ・ゼラチン（ 2.30 g／ m^2 ）

(2) 保護層

- ・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩（ 0.08 g／ m^2 ）
- ・ゼラチン（ 1.80 g／ m^2 ）

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下に14時間放置した後、富士写真フイルム（株）製ゼラチンフィルターYFと連続ウェッジを通して1/100秒間露光し、後述のカラー現像処理を行った。

【0143】処理済の試料を緑色フィルターで濃度測定した。後掲の第C表にカプラー（C-1）の化学構造式※

*（ 4.0×10^{-4} モル／Agモル）を加え最適に熟成した。ここに最適とは1/100秒で露光した時に最高に感度を示すことを言う。

【0141】（試料の作成）乳剤20～25を用い下記塗布条件でTAC（三酢酸セルロース）ベースに塗布を行い試料20～25を作成した。

【0142】

※を示す。

【0144】感度はカプリ上0.2の濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の相対値で表わした。

【0145】

【表4】

第3表

試料番号	増感色素 *1	強色増感剤 *2	相対感度	本願との関係
20	SD-1	—	100	比較
21	I-4	—	70	〃
22	I-4	II-3	115	本発明
23	I-8	II-5	120	〃
24	I-16	II-6	128	〃
25	I-26	II-26	109	〃

*1 4.5×10^{-3} モル／ m^2

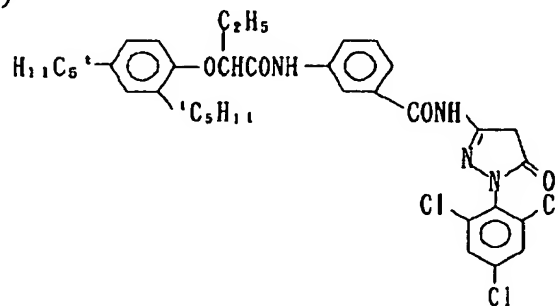
*2 2.5×10^{-4} モル／ m^2

【0146】

★ ★【表5】

第B表

カプラー（B-1）

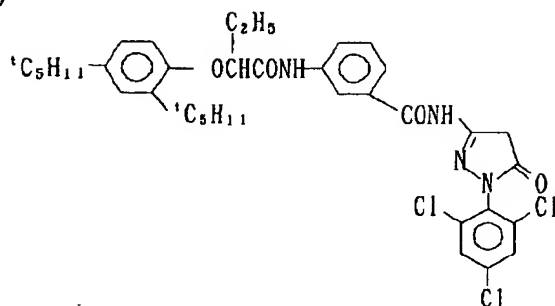


【0147】

* * 【表6】

第C表

カプラー (C-1)



【0148】第3表より明らかなように、平板状AgBr乳剤系においても本発明の組み合わせにより、高感な感材が得られることがわかる。

【0149】尚、実施例2、3における現像処理は、自動現像機により38℃にて以下の如く行なった。

【0150】

発色現像	3分15秒
漂 白	1分
漂白定着	3分15秒
水洗 1	40秒

※水洗 2	1分
安 定	40秒
乾 燥 (50℃)	1分15秒

上記処理工程において、水洗1と2は、2から1への向流水洗方式とした。次に、各処理液の組成を記す。

【0151】尚、各処理液の補充量はカラー感光材料1m²当り発色現像は1200ml、他は水洗を含め全て800mlとした。又水洗工程への前浴持込量はカラー感光材料1m²当り50mlであった。

※

<発色現像液>

	母 液	補充液
ジエチレントリアミン五酢酸	1. 1 g	1. 1 g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	2. 0 g	2. 2 g
亜硫酸ナトリウム	4. 0 g	4. 4 g
炭酸カリウム	30. 0 g	32. 0 g
臭化カリウム	1. 4 g	0. 7 g
沃化カリウム	1. 3 mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4 g	2. 6 g
4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチル アミノ)-2-メチルアニリン硫酸塩	4. 5 g	5. 0 g
水を加えて	1. 0リットル	1. 0リットル
pH	10. 0	10. 05

<漂白液>母液・補充液共通

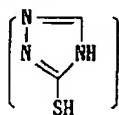
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム塩 2H ₂ O	120. 0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	10. 0 g
硝酸アンモニウム	10. 0 g
臭化アンモニウム	100. 0 g
下記に示す漂白促進剤	5×10 ⁻³ モル
アンモニア水を加えて	pH 6. 3
水を加えて	1. 0リットル

【0152】

【0153】

【化19】

漂白促進剤



51

＜漂白定着液＞母液・補充液共通

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム塩 $2\text{H}_2\text{O}$

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム

亜硫酸ナトリウム

チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/リットル)

アンモニア水を加えて

水を加えて

＜水洗水＞カルシウムイオン 32 mg/リットル、マグネシウムイオン 7.3 mg/リットルを含む水道水をH形強酸性カチオン交換樹脂とOH形強塩基性アニオン交換樹脂を装てんしたカラムに通水し、カルシウムイオン 1. *

＜安定液＞母液・補充液共通

ホルマリン (37 % W/V)

ポリオキシエチレン-*p*-モノノニルフェニルエーテル

(平均重合度 10)

エチレンジアミン四酢酸二・ナトリウム塩

水を加えて

pH

＜乾燥＞乾燥温度は50℃とした。

【0154】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば緑※

52

50.0 g

5.0 g

12.0 g

240 ml

pH 7.3

1.0 リットル

* 2 mg/リットル、マグネシウムイオン 0.4 mg/リットルに処理した水に、二塩化イソシアヌル酸ナトリウムを10 1 リットル当り 20 mg 添加して用いた。

※色感度が高められ、かつ保存中の写真感光材料の感度低下が抑止される効果が得られる。

20

【手続補正書】

【提出日】平成5年8月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】また、 Z_{11} により形成されたベンゼン環の6位が置換された場合が好ましく、好ましい置換基としてはメチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基、塩素原子、フェノキシ基およびジメチルアミノ基が挙げられる。更に好ましくはメチル基、メトキシ基、塩素原子である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】炭素数8以下のアシル基（例えばアセチル、プロピオニル、ベンゾイル）、カルバモイル基（例えばカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、モリホリノカルボニル、ピペリジノカルボニル）、スルファモイル基（例えばスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、ピペリジノスルホニル）、炭素数20以下のアリール基（例えばフェニル、4-クロルフェニル、4-メチルフェニル、 α -ナフチル）で置換された炭素数18以下のアルキル基

が挙げられる。好ましくは無置換アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基）、カルボキシアルキル基（例えば2-カルボキシエチル基、カルボキシメチル基）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルホブチル基）である。更に好ましくは2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルホブチル基である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】 X_{11} は、色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在または不存在を示すために式の中に含まれている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷をもつかどうかは、その助色団および置換基に依存する。典型的な陽イオンは無機または有機のアンモニウムイオン（例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン）およびアルカリ金属イオンであり、一方陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えばハロゲン陰イオン（例えば弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例え

ばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに電荷均衡対イオンとしてイオン性ポリマーあるいは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよいし、金属醋イオン(例えばビスベンゼン-1,2-ジチオラトニッケル(III))も可能である。mは0又は1を表し、分子内塩を形成する場合にはmは0である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】次に、一般式(II)について述べる。 Z_{21} によって形成される核としては、チアゾール核(チアゾール核(例えばチアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾール、4,5-ジフェニルチアゾール、3,4-ジヒドロナフト〔2,1-d〕チアゾール))

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】(化合物I-16)の合成

4-〔6-メチル-2-メチルチオ-1-キノリニオ〕ブタンスルホナート3.25g(10mmol)と4-〔5-フェニル-2-メチルベンゾオキサソリオ〕ブタンスルホナート3.45g(10mmol)をイソプロパノール200mlに懸濁させ、トリエチルアミン7ml(50mmol)を加えて5時間加熱還流を行なった。次にイソプロパノールを100ml留去した後反応液を氷浴にて冷却して析出してくるI-16のトリエチルアミン塩粗結晶を濾取した。粗結晶をメタノール100mlに溶解させ、酢酸ナトリウム1.2gを加え10分間加熱還流を行なってナトリウム塩に変換した。メタノール溶液を冷却すると析出してくる結晶を濾取し、メタノールで洗浄してHPLC純度99.9%以上のI-16を得た。

収量1.4g(19%)

$\lambda_{\max} = 457.8\text{nm}$ (MeOH)

融点 $>300^{\circ}\text{C}$

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正内容】

【0126】

【表1】

第1表

試料 番号	増感剤 III [*] ₁	増感色素 I [*] ₂	増感色素 II [*] ₃	相対感度	本願との関係
1	チ硫酸ナトリウム	SD-1	—	100	比較
2	“	I-16	—	65	“
3	“	I-16	II-1	107	本発明
4	III-21	SD-1	—	105	比較
5	III-21	I-16	—	71	“
6	III-21	I-16	II-1	121	本発明
7	III-1	I-15	II-1	130	“
8	III-1	I-21	II-3	123	“
9	III-6	I-2	II-6	114	“
10	III-7	I-9	II-11	109	“
11	III-14	I-26	II-15	131	“
12	III-15	I-35	II-19	121	“

*1 増感剤の添加量は 2×10^{-6} モル / Ag X 1 モル

*2 4.5×10^{-3} モル / m²

*3 2.5×10^{-4} モル / m²

THIS PAGE BLANK (USPTO)